

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-123715

⑮ Int. Cl.<sup>8</sup>A 61 K 6/087  
A 61 C 13/02  
A 61 K 6/00

識別記号

Z

庁内整理番号

7019-4C  
7108-4C  
7019-4C

⑯ 公開 平成3年(1991)5月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑰ 発明の名称 義歯・義歯床コーティング組成物

⑱ 特 願 平1-262564

⑲ 出 願 平1(1989)10月6日

⑳ 発 明 者 久 保 元 伸

大阪府箕面市新稲5丁目22番10号

㉑ 発 明 者 柏 木 正 人

大阪府摂津市一津屋2丁目21番21号

㉒ 出 願 人 ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉓ 代 理 人 弁理士 田 村 巖

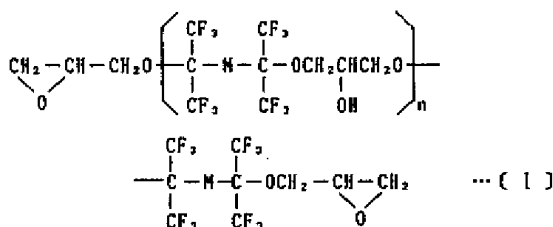
## 明 細 書


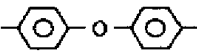

## 1. 発明の名称

義歯・義歯床コーティング組成物

## 2. 特許請求の範囲

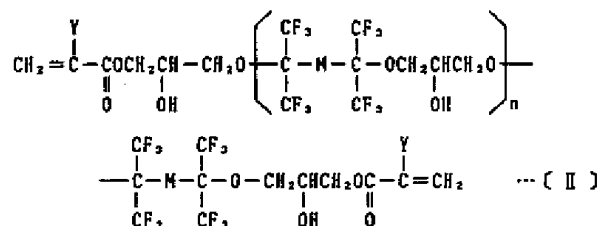
## (1) 一般式(Ⅰ)


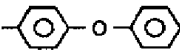



(式中Mは , , 又は ,

n は0又は任意の正数、ZはH又はC<sub>1-10</sub>のフルオロアルキル基を示す)で表わされる化合物と、光重合開始剤を含有することを特徴とする義歯又は義歯床コーティング組成物。

## (2) 一般式(Ⅱ)



(式中Mは , , 又は ,

n は0又は任意の正数、ZはH又はC<sub>1-10</sub>のフルオロアルキル基、YはH又はCH<sub>3</sub>を示す)で表わされる化合物と、重合開始剤を含有することを特徴とする義歯又は義歯床コーティング組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、特にプラスチック製の義歯・義歯床コーティング組成物に関する。

## (従来技術)

プラスチック、例えばポリメチルメタクリレートやポリカーボネート製の義歯又は義歯床は、陶製の義歯床などに比べ、その製作が容易であり、

比較的低廉であることから汎用されているが、陶歯に比べて耐摩耗性が劣るために、長期間使用すると歯ブラシ等による摩擦によつて削られ、その表面光沢が低下して美観が損なわれ、更には着脱感が悪化することが問題点として指摘されている。

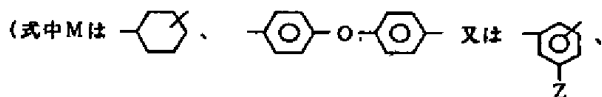
このような欠点を解消するため、多官能(メタ)アクリレートに光開始剤を配合した光ラジカル重合性組成物、エポキシ化合物にオニウム塩を配合した光カチオン重合性組成物を義歯又は義歯床に塗布し、光硬化して耐摩耗性を改良することが知られている。しかし上記従来の組成物をコーティングしたものは歯垢(プラーク)が付着しやすく表面滑沢性が劣るため、美観上及び衛生面で問題を有している。

(發明が解決しようとする課題)

本発明の目的は耐摩耗性は勿論のこと、耐ブラーク性及び表面滑沢性にも優れた義歯又は義歯床コーティング組成物を提供することにある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の第 1 の発明は一般式〔 1 〕

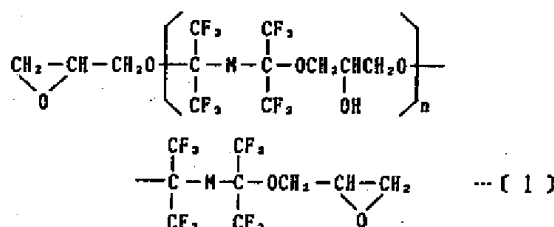





n は 0 又は任意の正数、Z は H 又は C<sub>1-10</sub> のフル  
オロアルキル基、Y は H 又は C<sub>1-10</sub> を示す) で表わ  
される化合物と、重合開始剤を含有することを特  
徴とする義歯又は義歯床コーティング組成物に係  
る。

本発明の組成物は、他の構成要素として、例えば、従来のエポキシ樹脂、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂、ウレタンアクリレート、ブタジエンアクリレート等の各種アクリレート樹脂又はその変性物のほか、希釈剤、硬化(開始)剤、カブリング剤等を含んでいてもよい。

前記一般式〔Ⅰ〕又は〔Ⅱ〕で表わされる含フッ素化合物の組成物中の含量は耐ブランク性、耐水性、滑沢性、耐摩耗性の向上を図る上で、1重量%以上とすることが好適である。

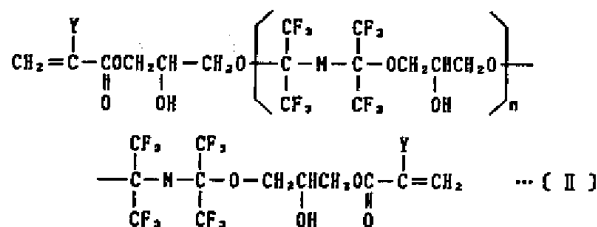
本発明の含フッ素化合物を配合した硬化性組成物を義歯又は義歯床表面に塗布して硬化させるこ



(式中Mは 、 又は 、

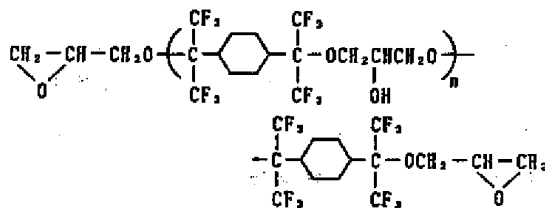
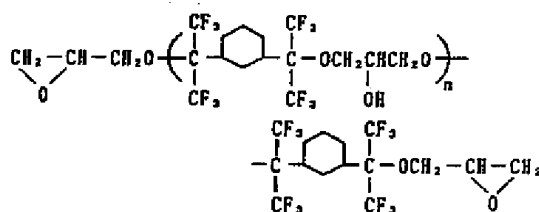
n は 0 又は任意の正数、Z は H 又は C、 $\dots$  のフル  
オロアルキル基を示す)で表わされる化合物と、  
光重合開始剤を含有することとを特徴とする親歯又  
は親歯床コーティング組成物に係る。

そして本発明の第2の発明は一般式〔Ⅱ〕

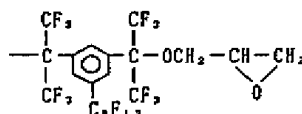
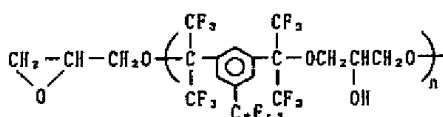
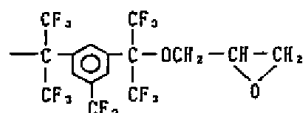
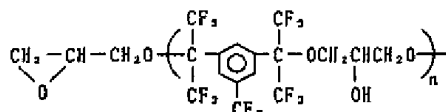
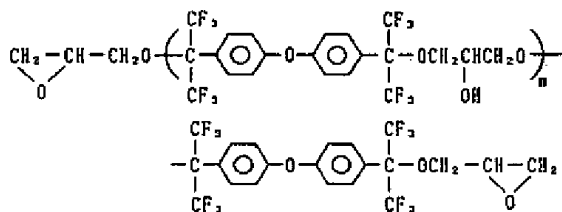


とにより、長期間の耐ブラック性に優れ、滑沢性、耐摩耗性の点でも極めて優れたコーティング被膜を得ることが出来る。

本発明の上記一般式〔Ⅰ〕で表わされるエポキシ化合物の例としては以下に示す構造の化合物及びこれらの混合物が挙げられる。

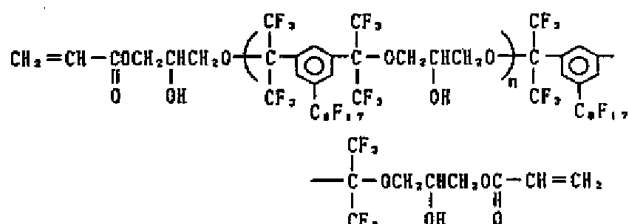
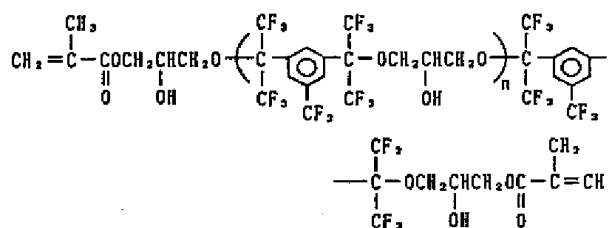
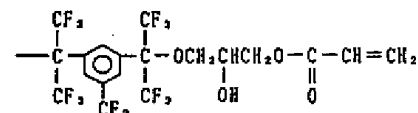
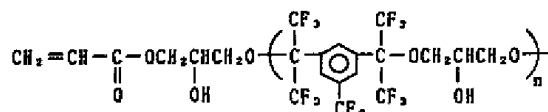
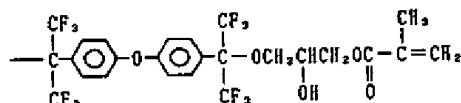
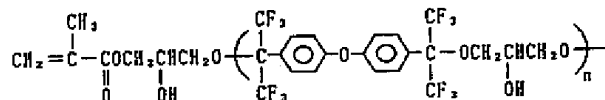
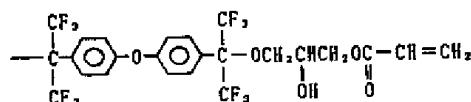
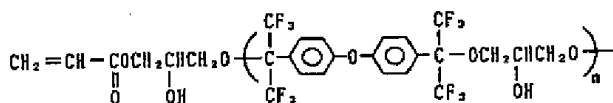
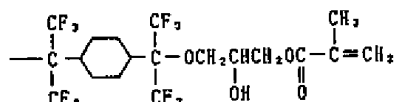
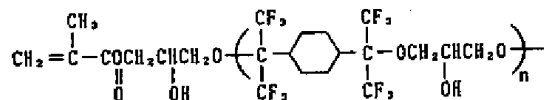
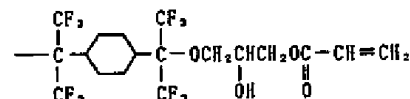
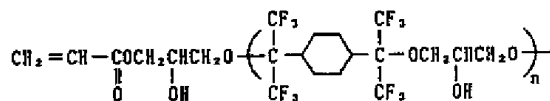
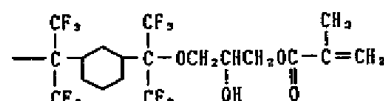
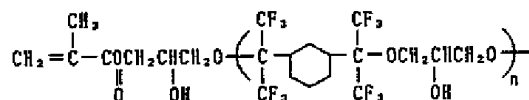
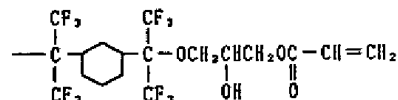
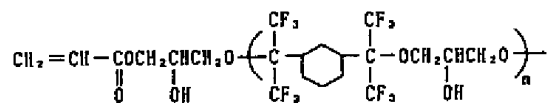


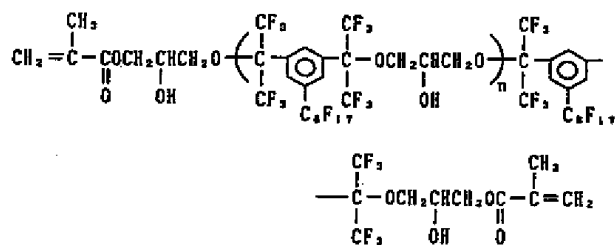
ボキシ(メタ)アクリレート化合物の例としては以下に示す構造の化合物及びこれらの混合物が挙げられる。



(上記式中  $n$  は 0 又は任意の正数)

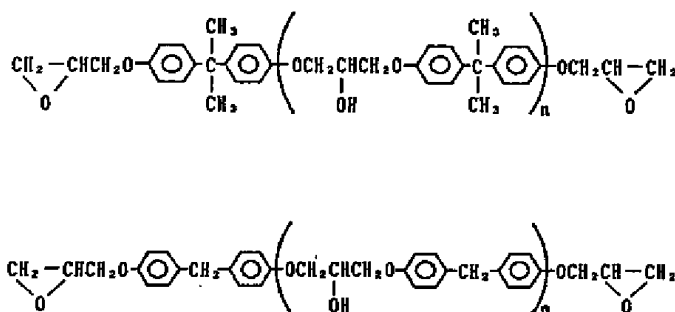
又、本発明の上記一般式〔Ⅱ〕で表わされるエ





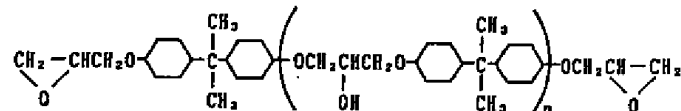
(上記 n は 0 又は任意の正数)

本発明の光硬化性組成物のうち、式〔I〕で表わされるエポキシ化合物と混合して使用されるエポキシ樹脂の例としては、下記構造式で表わされるエポキシ樹脂：

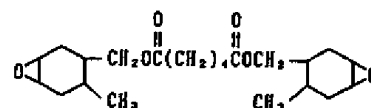


ルソ、メタ、パラの各ニトロフェニル、メトキシフェニル、2,5-ジクロロフェニル、p-(N-モルホリノ)フェニル、2,5-ジエトキシ-4-(p-トリメルカプト)フェニルなどの基を示すことができる。X<sup>-</sup> はアニオンを表わし、例えばBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>などを示すことができる。

スルホニウム塩としては、例えばビス〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスファート、ビス〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート等の他に特公昭59-42688号の第15頁第24行目から同第18頁第1行目に記載されている化合物を用いることができる。ヨードニウム塩としては例えばジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等の他に特公昭59-42688号の第11頁第28行目から同第12頁第30行目に記載されている化合物を



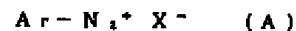
(ただし、n は 0 又は正数)



のほかに、ノボラックエポキシ、o-クレゾールノボラックエポキシ、エポキシ化ポリブタジエンなどを用いることができる。

光重合開始剤としては、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、セレンニウム塩などエポキシ樹脂に有効性が知られている公知の化合物を任意に選択して使用することができる。

ジアゾニウム塩は一般式(A)



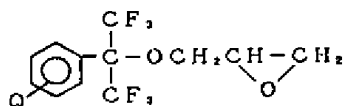
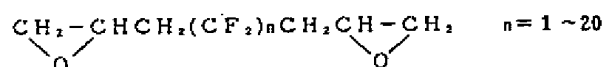
で表わすことができる。Arとしては例えば、オ

用いることができる。

セレンニウム塩としては例えばトリフェニルセレンニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、2,3-ジメチルフェニルジフェニルヘキサフルオロアンチモネートなどを挙げることができる。又、可視領域の光で硬化させるため、ベリレン、ナフタセンなどの増感剤を加えることも有効である。

本発明の含フッ素樹脂がエポキシ樹脂の場合、反応性希釈剤としてはブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等の炭素数2~25のアルキルモノグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ドデカンジオールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエー

テル、レゾルシンジグリシジルエーテル、p-ter  
 i-ブチルフエニルグリシジルエーテル、アリル  
 グリシジルエーテル、テトラフルオロプロピルグ  
 リシジルエーテル、オクタフルオロペンチルグ  
 リシジルエーテル、ドデカフルオロオクチルジグ  
 リシジルエーテル、スチレンオキシド、リモネンモ  
 ノオキシド、α-ピネンエポキシド、β-ピネン  
 エポキシド、シクロヘキセンエポキシド、シクロ  
 オクテンエポキシド、ビニルシクロヘキセンジ  
 オキシドなどの他に下記構造式で表わされる化合物  
 を用いることができる。



(QはH、Cl、Br、C<sub>1~10</sub>のアルキル基、フル  
 オロアルキル基のいずれかを表わす)

チレン性不飽和モノカルボン酸との縮合オリゴ  
 リゼーションによつて得られるエチレン性不飽和  
 ポリエステル類

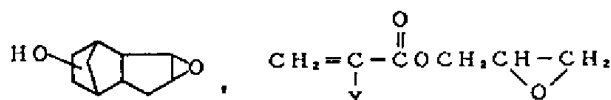
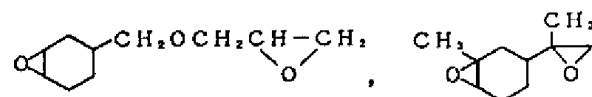
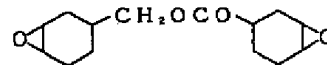
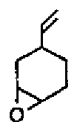
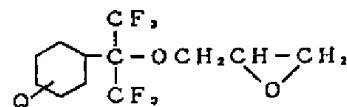
(2) 多価エポキシ化合物にエチレン性不飽和モノ  
 カルボン酸を付加して得られる化合物類

(3) ポリエーテルポリオールのエチレン性不飽和  
 モノカルボン酸エステル類

(4) 多価イソシアネート化合物にエチレン性不飽  
 和モノカルボン酸のヒドロキシアルキルエステル  
 を付加して得られるエチレン性不飽和ポリウレタ  
 ン類、ジアリルフタレートプレポリマー、ジアリ  
 ルイソフタレートプレポリマー、ジアリルテレフ  
 タレートプレポリマーなどを挙げることができる。

上記(1)の具体例としては、無水マレイン酸、  
 プロピレングリコール、及び(メタ)アクリル酸と  
 の縮合オリゴメリゼーションによつて得られるオリ  
 ゴエステル(メタ)アクリレートが挙げられる。

(2)の具体例としてはビスフエノールAジグリ  
 シジルエーテルに(メタ)アクリル酸を付加したエ  
 ポキシ(メタ)アクリレート、水添ビスフエノール



(YはH又はCH<sub>3</sub>を表わす)

本発明の組成物のうち式〔Ⅱ〕で表わされるエ  
 ポキシ(メタ)アクリレート化合物と混合して炭素  
 -炭素2重結合を分子内に少なくとも1個有する  
 反応性オリゴマー又はプレポリマーとして知られ  
 る公知の化合物を用いることも可能である。この  
 ような化合物としては、

(1) 多塩基性カルボン酸と多価アルコール及びエ

Aエポキシドに(メタ)アクリル酸を付加したエ  
 ポキシ(メタ)アクリレートなどを挙げることができ  
 る。

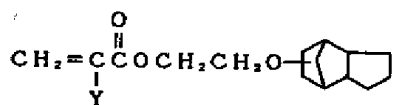
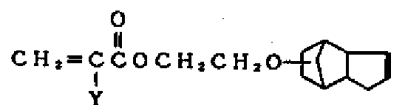
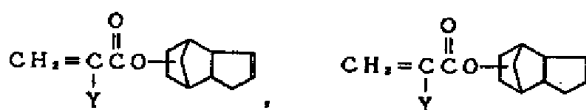
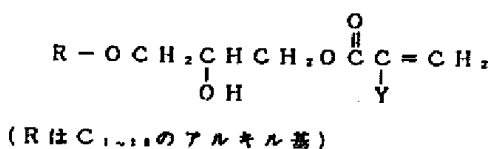
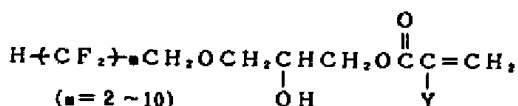
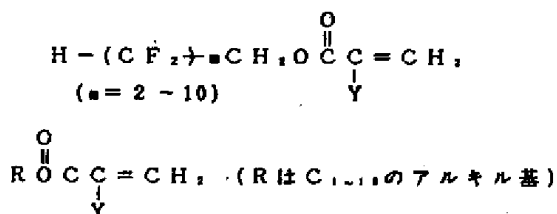
(3)の具体例としてはポリエチレングリコール  
 ジ(メタ)アクリレート、ポリテトラエチレングリ  
 コールジ(メタ)アクリレートなどを挙げることが  
 できる。

(4)の具体例としてはエチレングリコールに過  
 剰のジイソシアネートを反応させて得られる両末  
 端にイソシアネート基を有するポリウレタンに2  
 -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応さ  
 せて得られるウレタン(メタ)アクリレートなどを  
 挙げることができる。

重合開始剤としては2,2-ジエトキシアセトフ  
 エノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセト  
 フェノン、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息  
 香酸メチル、ベンゾインイソブチルエーテル、2  
 -クロロチオキサントン、1-(4-イソプロピ  
 ルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロ  
 パン-1-オン、カンファキノンの光重合開始

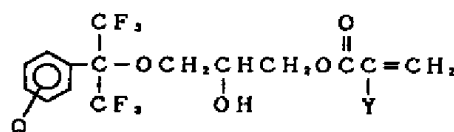
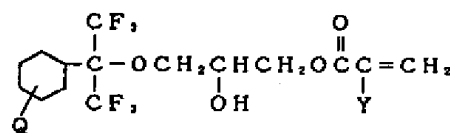
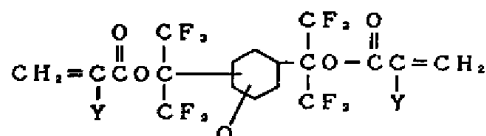
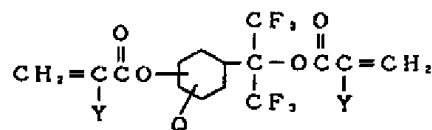
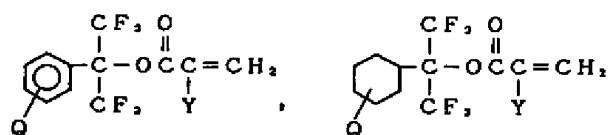
劑が挙げられる。

本発明の含フッ素樹脂がアクリレート樹脂の場合、反応性希釈剤としてはスチレン、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ブチレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ジシクロペンチニルアクリレート変性物、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、及び下記の構造式で示されるような二重結合を有する化合物が挙げられる。



(Y : H 又は CH<sub>3</sub>)

トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのカップリング剤を配合することも可能である。



(Q は前記の通りである。)

カップリング剤としては本発明の含フツ素樹脂がエポキシ樹脂の場合、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を、本発明の含フツ素樹脂がアクリレート樹脂の場合、 $\alpha$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

本発明の組成物を重合硬化させるに際して使用可能な光源としては紫外から可視領域の波長を有する光を利用でき、具体例としてハロゲンランプ、キセノンランプ、水銀ランプ、重水素ランプ、蛍光灯などを挙げることができる。

(突 施 例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、単に部とあるのは重量部を示す。

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1

第1表に記載のエポキシ樹脂、希釈剤、光重合開始剤及び添加剤を配合してコーティング組成物

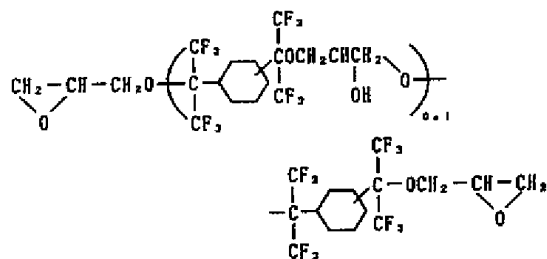
を得た。

第 1 表

	エポキシ樹脂	希釈剤	光重合開始剤	添加剤
実施例 1	CHEP 100部	PRGE 30部	TPS 3部	ベリレン 0.1部
実施例 2	DPEP 70部	PRGE 20部 HDEP 10部	TPS 3部	—
比較例 1	エビコート 828 70部	HDDE 20部 VCEP 10部	TPS 3部	—

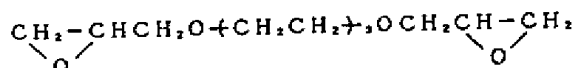
尚、表において

CHEP :

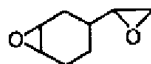


で示されるエポキシ樹脂

HDDE :



VCEP :

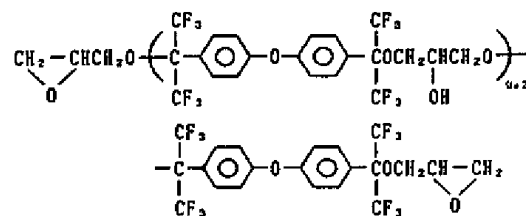


TPS : トリフエニルスルホニウムの  $\text{PF}_6^-$  塩  
上記組成物をエタノール洗浄して乾燥したポリ  
メチルメタクリレート板 (3×20×20mm) 及びポリ  
メチルメタクリレート製義歯床に塗布し、実施例  
1 の場合には可視光照射器 (Kulzer 社製、  
Translux) により 10 分間、実施例 2 及び比較例 1  
の場合には紫外線照射器 (ホヤ・シヨツト (株) 製、  
HLS 200UM 型) により 10 分間それぞれ照射し  
て重合硬化させた。

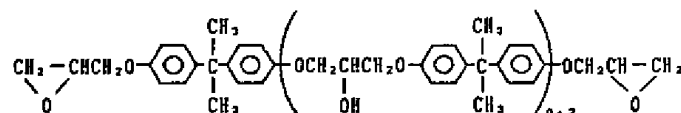
実施例 3 ~ 5 及び比較例 2

第 2 表に記載のエポキシ (ノク) アクリレート樹  
脂、希釈剤及び重合開始剤を配合してコーティン  
グ組成物を得た。

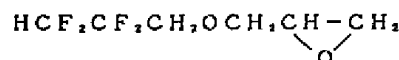
DPEP :



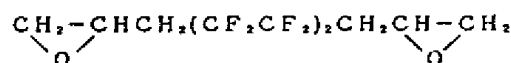
エビコート 828 :



PRGE :



HDEP :

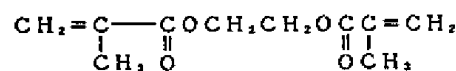


第 2 表

	エポキシ (ノク) アクリレート樹脂	希釈剤	重合開始剤
実施例 3	CHEPA 30部 CHEPMA 50部	EGDMA 30部	BBE 5部
実施例 4	CHEPMA 50部 AFEPMA 30部	EGDMA 40部	CQ 4部
実施例 5	DPEPA 30部 DPEPMA 40部	EGDMA 40部	CQ 4部
比較例 2	AEPA 50部 AEPMA 50部	EGDMA 40部	CQ 4部

表においてエポキシ (ノク) アクリレート樹脂の  
内容は下記第 3 表の通りであり、他の成分は下記  
の通りである。

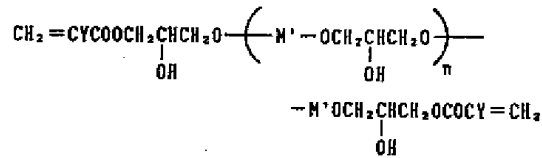
EGDMA :

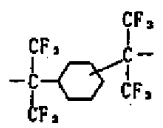
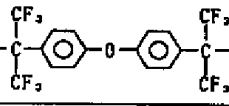
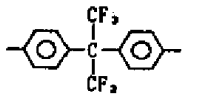
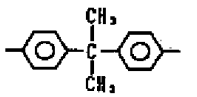


BBE : ベンゾインイソブチルエーテル

CQ : カンファキノン

第 3 表



	Y	M'	n
CHEPA	H		0.1
CHEPMA	CH <sub>3</sub>		
DPEPA	H		0.2
DPEPMA	CH <sub>3</sub>		
AFEPA	H		0.3
AEPMA	CH <sub>3</sub>		0.1
AEPMA	CH <sub>3</sub>		

上記組成物について実施例3は実施例2と同様

## (1) 耐摩耗性

○：キズが殆ど認められない。

×：摩耗によるキズが多数認められる。

## (2) 光沢度

試験前を100とする相対値。

## (3) 耐ブランク性

○：ブランク染色液で全く染色されない。

×：ブランク染色液で染色が認められる。

## (発明の効果)

本発明による組成物を硬化させたものは、光沢、耐摩耗性、耐ブランク性に優れ、歯科材料分野において極めて有用である。

(以 上)

出 願 人    ダイキン工業株式会社

代 理 人    弁理士 田 村   巖

に、実施例4、5及び比較例2は実施例1と同様に操作して重合硬化させた。

## 試験例1

表面に上記組成物を塗布して硬化させたポリノメルマククリレート板試験片を用い、50%の歯磨剤スラリー中で耐歯ブラシ摩耗試験(荷重500g、3000ストローク)を行い表面状態を光沢度計及び顕微鏡観察により調べた。又上記組成物を塗布、硬化させた義歯床を口腔内に装着して3ヶ月後のブランク付着状況をブランク染色液(プロスペック、面至歯科工業(株))を用いて調べた。これらの結果を第4表に示す。

第 4 表

	耐摩耗性	光沢度	耐ブランク性
実施例1	○	90	○
実施例2	○	92	○
実施例3	○	88	○
実施例4	○	91	○
実施例5	○	89	○
比較例1	×	65	×
比較例2	×	61	×



**DERWENT-ACC-** 1991-198039  
**NO:**

**DERWENT-WEEK:** 199127

*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Coating compsn. for denture and  
denture base contg. epoxy cpd. and  
photopolymerisation initiator(s)  
or (meth)acrylate cpd. and  
polymerisation initiator

**INVENTOR:** KASHIWAGI M; KUBO M

**PATENT-ASSIGNEE:** DAIKIN KOGYO KK[DAIK]

**PRIORITY-DATA:** 1989JP-262564 (October 6, 1989)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 03123715 A	May 27, 1991	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL- DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 03123715A	N/A	1989JP- 262564	October 6, 1989

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
-------------	-----------------

CIPP	A61C13/02 20060101
CIPS	A61K6/00 20060101
CIPS	A61K6/087 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 03123715 A

**BASIC-ABSTRACT:**

A new coating compsn. for dentures and denture bases contains cpd(s). of formula (I) and photopolymerisation initiator(s). In (I): M is gp. of formula (i)-(iii); n = 0 or positive integer; Z = H or 1-18C fluoroalkyl.

Another new coating compsn. contains cpd(s). of formula (II) and polymerisation initiator(s). In (II): Y = H or CH<sub>3</sub>.

USE - For providing a coating material giving a hardened prod. with good glossiness, high wear resistance, and high resistance to plaque-dyeing agents. @(8pp Dwg.No.0/0)@

**TITLE-TERMS:** COATING COMPOSITION DENTURE BASE  
CONTAIN EPOXY COMPOUND  
PHOTOPOLYMERISE INITIATE METHO  
ACRYLATE POLYMERISE

**DERWENT-CLASS:** A21 A96 D21 E13 P32

**CPI-CODES:** A02-A09; A04-B09; A05-A03; A08-  
C01; A10-E08C; A12-V02B; D08-A03;  
E07-A03B; E10-E04G; E10-E04K;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\*  
 Fragmentation Code F012 F019 F100  
 F199 G013 G015 G016 G033 G034  
 G035 G100 G563 H401 H481 H541  
 H581 H582 H583 H584 H589 H6 H685  
 H689 H714 H722 J012 J272 M121  
 M141 M210 M212 M213 M262 M282  
 M311 M313 M322 M323 M332 M342  
 M343 M344 M352 M373 M383 M392  
 M393 M413 M414 M415 M510 M520  
 M522 M530 M531 M532 M540 M541  
 M542 M543 M781 P913 Q620 R038  
 Ring Index Numbers 00012 Markush  
 Compounds 9127C8801

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:** 0210 0218 0224 0231 1170 1279  
 1282 1315 1329 1335 1601 2002  
 2016 2020 2021 2066 2068 2079  
 2285 2585 2593 2622 2657 2660  
 2718 2765 3204 3289

**Multipunch Codes:** 04- 040 062 064 130 133 147 163  
 169 170 174 199 208 226 231 239  
 240 294 336 341 347 353 43& 44&  
 473 477 516 521 551 560 561 575  
 58& 58- 583 589 597 598 600 601  
 645 688 691 720 722 723 726

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1991-085877

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 1991-151357